

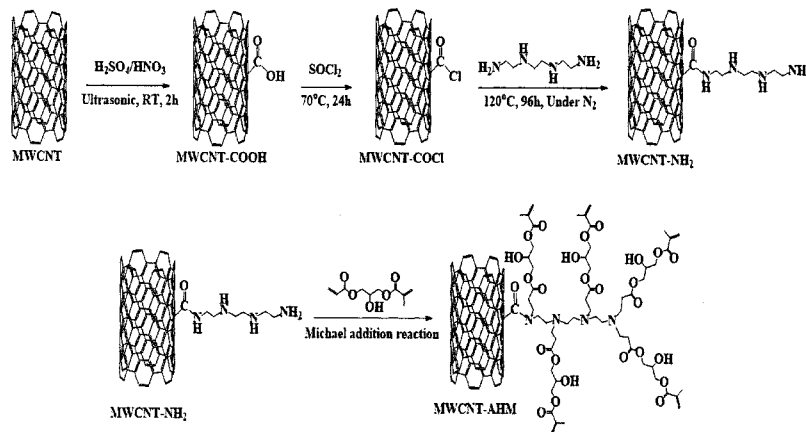


- (51) 국제특허분류:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009025
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 28일 (28.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0007474 2015년 1월 15일 (15.01.2015) KR
- (71) 출원인: 계명대학교 산학협력단 (INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY) [KR/KR]; 42601 대구시 달서구 달구벌대로 1095, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 하기룡 (HA, Ki Ryong); 42242 대구시 수성구 범안로 40, 105 동 107 호, Daegu (KR). 박성환 (PARK, Seong Hwan); 41814 대구시 서구 국채보상로 316, 117 동 308 호, Daegu (KR). 권재범 (KWON, Jae Beom); 41846 대구시 서구 당산로 47 길 69, 8 동 302 호, Daegu (KR). 김성훈 (KIM, Sung Hoon); 42922 대구시 달성군 다사읍 세천북로 7 길 16, Daegu (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태백 (TAEBAEK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 08506 서울시 금천구 가산디지털1로 151 이노플렉스 1 차 601 호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MULTI-WALL CARBON NANOTUBES MODIFIED WITH METHACRYLATE

(54) 발명의 명칭 : 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing multi-wall carbon nanotubes modified with methacrylate, the method comprising the steps of: adding an acid to multi-wall carbon nanotubes (MWCNT), followed by ultrasonic treatment, to form a carboxyl group (-COOH) on a surface of the MWCNT (first step); adding thionyl chloride to the multi-wall carbon nanotubes in the first step to substitute the carboxyl group with a chloro-carbonyl group (-COCl) (second step); adding a coupling agent to the multi-wall carbon nanotubes in the second step to substitute the chloro-carbonyl group with an amino group (-NH₂) (third step); and adding a monomer having an acrylate group to the multi-wall carbon nanotubes (MWCNT-NH₂) in the third step and performing a Michael addition reaction to substitute the amino group with a methacrylate group (fourth step). Therefore, the acrylate group can be introduced to the surface of the multi-wall carbon nanotubes in a chemical manner while minimizing the damage to the surface of the multi-wall carbon nanotubes. Especially, the multi-wall carbon nanotubes, to which a lot of methacrylate is introduced using a Michael addition reaction, allows free radical polymerization, and leads to the production of a carbon nanotube composite together with various polymers.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**규칙 4.17 에 의한 선언서:**

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)에 산을 첨가하고 초음파로 처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제 1 단계); 상기 제 1 단계의 다중벽탄소나노튜브에 염화티오닐을 첨가하여 카르복시기를 클로로카르보닐기(-COCl)로 치환하는 단계(제 2 단계); 상기 제 2 단계의 다중벽탄소나노튜브에 커플링제를 첨가하여 클로로카르보닐기를 아미노기(-NH₂)로 치환하는 단계(제 3 단계); 및 상기 제 3 단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂)에 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 첨가하고 마이클부가반응(Michael addition reaction)하여 아미노기를 메타크릴레이트기(methacrylate)로 치환하는 단계(제 4 단계)를 포함하는 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법을 제공한다. 따라서 다중벽탄소나노튜브의 표면에 화학적방법으로 다중벽탄소나노튜브 표면의 손상을 최소화 하여 아크릴레이트기(acrylate)를 도입할 수 있다. 특히 마이클부가반응(Michael addition reaction)을 이용하여 다량의 메타크릴레이트(methacrylate)가 도입된 다중벽탄소나노튜브는 자유 라디칼 중합이 가능하고, 다양한 고분자와 함께 탄소나노튜브 복합체를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 작용기를 도입하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다중벽탄소나노튜브의 표면에 아크릴레이트기(acrylate)를 도입하여 자유 라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1991년 Iijima S. 에 의해 처음 발견되었으며, 벽을 이루고 있는 벽의 수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 및 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube)로 구분된다. 탄소나노튜브는 탄성강도가 1 TPa 이상의 우수한 물리적 성질과 10^6 (S/m)의 높은 전기전도성을 지니며, 종횡비(aspect ratio)는 1,000을 상회한다. 최근 이러한 탁월한 물성을 가진 탄소나노튜브를 이용한 고분자 나노복합재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 탄소나노튜브는 그 자체로도 디스플레이와 연료전지 등 에너지 분야 소재로 연구되고 있지만, 구조적인 특징으로 인하여 단독으로는 특성 발현이 어렵다. 따라서 전도성이나 기계적 특성을 발현시키기 위해서 기지재료나 기판 등 다른 소재와 함께 복합화하는 것이 일반적이다. 탄소나노튜브가 충전제로 적용된 고분자 나노복합재료는 기존의 고분자 나노복합재료와 달리 전기전도도의 향상을 기대할 수 있다. 자동차 연료통에서 발생하는 정전기 문제를 해결할 수 있는 신소재로 미국 등에서는 신차에 이미 적용되고 있고, 대전방지용 차폐재나 전자파 차폐재 등 여러 산업분야에 적용하기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다.
- [3] 그러나 탄소나노튜브의 우수한 성질에도 불구하고, 제조된 탄소나노튜브 복합재료의 물리적 및 전기적 성질이 예측되는 수준에 미치지 못하며, 그 이유는 크게 아래와 같은 두 가지로 생각 할 수 있다. 첫 번째는, 탄소나노튜브 사이의 강한 반데르발스 힘(Van der Waals force)로 인해, 탄소나노튜브를 용매에 용해시키거나 고분자에 고르게 분산시키기 어렵다. 두 번째는, 탄소나노튜브의 매끈한 표면 때문에 튜브표면과 고분자간의 상호인력이 약할 경우 보강효과가 크지 않다. 따라서 강한 정전기적 인력으로 인하여 다발 혹은 뭉치상태로 존재하는 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키기 위하여 초음파와 계면활성제를 이용한 물리적 방법과 튜브표면에 화학적인 방법으로 저분자

물질 혹은 고분자 물질을 결합시켜 튜브간의 인력을 차단함으로 효과적인 분산이 가능하게 하는 다양한 방법들이 연구되고 있다.

- [4] 전자의 물리적 방법의 경우에는 가해지는 초음파의 세기와 사용 시간에 따라 튜브를 손상시킬 수 있다. 또한, 사용하는 계면활성제는 탄소나노튜브의 표면에 흡착하여 탄소나노튜브간의 응집을 방지하고 분산을 용이하게 하여 나노복합재료의 유변물성 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있지만, 과량으로 첨가하면 저분자량의 계면활성제로 인해서 고분자 매트릭스 자체의 기계적 물성이 낮아져 결국은 나노복합재료의 물성 감소로 나타난다.
- [5] 후자의 화학적 방법의 경우에는 산처리(acid treatment)와 같은 화학적 개질을 통해 탄소나노튜브를 친수성으로 변화시키는 것으로, 탄소나노튜브 표면에 카르복시기가 도입되어 수용액에서의 분산이 용이해질 뿐 아니라 금속 촉매와 무정형 탄소 등 불순물이 제거되어 탄소나노튜브의 순도가 높아진다는 장점이 있다. 하지만, 강산 처리로 인한 산화에 의해 탄소나노튜브의 표면이 손상되고 길이가 짧아져 전기 전도도와 같은 고유 물성이 감소하는 치명적인 단점이 발생한다. 따라서 탄소나노튜브를 충전제로 사용하는 나노복합재료를 만들기 위해서는 탄소나노튜브 표면 손상은 최소로 하면서, 고분자 매트릭스로 사용하는 고분자와 계면에서 화학결합이 가능한 여러 작용기를 효과적으로 탄소나노튜브 표면에 도입시키는 연구가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은, 다중벽탄소나노튜브 표면에 자유라디칼 중합 가능한 메타크릴레이트기를 다량으로 도입하여 효과적으로 탄소나노튜브 복합체를 제조하기 위해 다중벽탄소나노튜브의 표면을 메타크릴레이트로 개질한 다중벽탄소나노튜브 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)에 산을 첨가하고 초음파로 처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계); 상기 제1단계의 다중벽탄소나노튜브에 염화티오닐을 첨가하여 카르복시기를 클로로카르보닐기(-COCl)로 치환하는 단계(제2단계); 상기 제2단계의 다중벽탄소나노튜브에 커플링제를 첨가하여 클로로카르보닐기를 아미노기(-NH₂)로 치환하는 단계(제3단계); 및 상기 제3단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂)에 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 첨가하고 마이클부가반응(Michael addition reaction)하여 아미노기를 메타크릴레이트기(methacrylate)로 치환하는 단계(제4단계)를 포함하는 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법을 제공한다.
- [8] 또한 상기 제1단계의 산은, 황산(H₂SO₄) 1 부피에 대해 질산(HNO₃) 3 내지 4의 부피비로 혼합한 혼산일 수 있다.

- [9] 또한 상기 제1단계에서 초음파 처리는 25 내지 50 °C에서 2 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [10] 또한 상기 커플링제는 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine), 다이에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 테트라에틸렌펜타민(tetraethylenepentamine) 및 펜타에틸렌헥사민(pentaethylenehexamine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [11] 또한 상기 아크릴레이트기를 갖는 단량체는 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate]일 수 있다.
- [12] 또한 상기 제3단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂)의 아미노기 1 몰에 대해 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 5 내지 10의 몰 비율로 첨가할 수 있다.
- [13] 또한 상기 제4단계는 0.5 내지 8 시간 동안 100 내지 300 rpm으로 교반할 수 있다.

발명의 효과

- [14] 본 발명에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 의하면, 다중벽탄소나노튜브의 표면에 아크릴레이트기(acrylate)를 도입함으로써 화학적 개질방법을 이용하여 다중벽탄소나노튜브 표면의 손상을 최소화시킨 개질된 다중벽탄소나노튜브를 제조할 수 있다. 특히 마이클부가반응(Michael addition reaction)을 이용하여 메타크릴레이트(methacrylate)가 도입된 다중벽탄소나노튜브는 자유 라디칼 중합이 가능한 작용기(functional group)를 다량 포함하고 있어, 다양한 고분자와 함께 탄소나노튜브 복합체를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트(methacrylate)로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법의 모식도이다.
- [16] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법의 공정 흐름도이다.
- [17] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 있어서 산처리에 따른 열적 분해 거동을 나타낸 그래프이다.
- [18] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 있어서 산처리에 의한 작용기의 적외선분광분석 그래프이다.
- [19] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법의 아미노기(-NH₂)로 치환한 이후의 적외선분광분석을 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 6은 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine) 및

3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필

메타크릴레이트[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate]의 마이클부가반응 이후의 적외선분광분석을 나타낸 그래프이다.

- [21] 도 7은 트리에틸렌테트라민 및 3-아크릴록시-2-하이드로프로필 메타크릴레이트의 마이클부가반응 정도를 피크 면적비로 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브의 적외선분광분석 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 본 발명자는 다중벽탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube; 이하'MWCNT')의 표면을 개질하여 라디칼 중합 방법을 연구하던 중에 MWCNT의 표면을 아크릴레이트기(acrylate)로 치환하는 최적의 조건을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [24] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [25] 본 발명은 MWCNT에 산을 첨가하고 초음파로 처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계); 상기 제1단계의 다중벽탄소나노튜브에 염화티오닐을 첨가하여 카르복시기를 클로로카르보닐기(-COCl)로 치환하는 단계(제2단계); 상기 제2단계의 다중벽탄소나노튜브에 커플링제를 첨가하여 클로로카르보닐기를 아미노기(-NH₂)로 치환하는 단계(제3단계); 및 상기 제3단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂)에 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 첨가하고 마이클부가반응(Michael addition reaction)하여 아미노기를 메타크릴레이트기(methacrylate)로 치환하는 단계(제4단계)를 포함하는 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법을 제공한다.
- [26] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트(methacrylate)로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법의 모식도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트(methacrylate)로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법의 공정 흐름도이다.
- [27] 도 1 및 도 2를 참조하면, 우선 상기 MWCNT는 적어도 하나 이상의 탄소나노튜브가 동심원을 이룬다. 메타크릴레이트로 개질된 MWCNT 제조방법은 네단계로 이루어지며, 먼저 MWCNT에 산을 첨가하고 초음파로 처리하여 MWCNT 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성할 수 있다.
- [28] 상기 제1단계의 산은, 황산(H₂SO₄) 1 부피에 대해 질산(HNO₃) 3 내지 4의 부피비로 혼합한 혼산일 수 있다.
- [29] 상기 MWCNT를 황산 또는 질산만으로 처리하는 경우보다 혼산을 사용하는 경우에 세척과 제조공정이 용이하고, 카르복시기를 효율적으로 형성할 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우에는 카르복시기가 도입된 것을 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectroscopy; 이하'FTIR')으로 비교하였을 때

- 산화된 부분의 피크를 명확하게 확인할 수 없다.
- [30] 상기 제1단계에서 초음파 처리는 20 내지 25 °C에서 2 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [31] 상기 범위에서 MWCNT 표면에 결합의 생성은 적으면서도 카르복시기의 도입이 가장 활발하였다.
- [32] 상기 제1단계에서 MWCNT 표면에 카르복시기가 도입된 다중벽탄소나노튜브(이하'MWCNT-COOH')가 합성되었다.
- [33] 상기 제2단계에서는 MWCNT에 염화티오닐을 첨가하여 카르복시기를 클로로카르보닐기(-COCl)로 치환하여 MWCNT 표면에 클로로카르보닐기가 도입된 다중벽탄소나노튜브(이하'MWCNT-COCl')가 합성되었다.
- [34] 상기 제3단계에서는 상기 제2단계의 다중벽탄소나노튜브에 커플링제를 첨가하여 클로로카르보닐기를 아미노기(-NH₂)로 치환하여 MWCNT 표면에 아미노기 도입된 다중벽탄소나노튜브(이하'MWCNT-NH₂')가 합성되었다.
- [35] 상기 커플링제는 상기 커플링제는 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine; 이하 'TETA'), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 테트라에틸렌펜타민(tetraethylenepentamine) 및 펜타에틸렌헥사민(pentaethylenhexamine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [36] 상기 아크릴레이트기를 갖는 단량체는 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate; 이하 'AHM']일 수 있다.
- [37] 상기 마이클부가반응은 일반적인 공액 부가 반응(conjugate addition reaction)이며, 염기성 촉매 하에서 친핵성인 '마이클 공여체(donor)'와 친전자성인 '마이클 수용체(acceptor)' 사이에서 일어나는 반응이다.
- [38] 상기 커플링제는 마이클부가반응의 공여체로 사용될 수 있으며, 아크릴레이트기를 갖는 단량체는 마이클부가반응의 수용체로 사용될 수 있다. 질소를 친핵체로 하는 마이클 부가 반응은 C-N 결합을 형성해 주는 반응으로 1차 아민 보다는 2차 아민이 더 큰 친핵성을 가지기 때문에 반응성이 더 높다.
- [39] 도 1을 참조하면, 상기 TETA는 2차 아미노기인 NH기 2개와 1차 아미노기인 NH₂기 2개가 각각 존재하기 때문에, 총 6개의 N-H가 존재하여 TETA 1 분자당 최대 6분자의 AHM과 마이클부가반응이 가능하다. 상기 MWCNT-COCl과 TETA가 반응하면 TETA에 존재하는 1차 아미노기의 NH₂와 MWCNT-COCl의 Cl과 반응하기 때문에 합성된 MWCNT-NH₂에는 2차 아미노기의 NH 3개와 1차 아미노기의 NH₂ 1개가 존재하여, MWCNT-NH₂에 치환되어 있는 TETA 1 분자는 이론적으로 최대 5 분자의 AHM과 반응하여 MWCNT 표면에 라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트(methacrylate)로 개질된 MWCNT를 제조할 수 있다.
- [40] 상기 제3단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂)의 아미노기 1 몰에 대해 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 5 내지 10의 몰 비율로 첨가할 수 있다.

- [41] 상기 범위에서 MWCNT의 표면에 AHM을 도입하는 경우 마이클부가반응이 더 증가하여 더 많은 아크릴레이트기가 치환될 수 있다.
- [42] 상기 제4단계는 0.5 내지 8 시간 동안 100 내지 300 rpm으로 교반할 수 있다.
- [43] 상기 범위에서 MWCNT의 표면에 가장 많은 메타크릴레이트기가 도입될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[45]

[46] <실시예 1> 다중벽탄소나노튜브 개질

[47] 1. 다중벽탄소나노튜브

- [48] MWCNT(NC-7000, Nanocyl, 순도는 90%, 평균직경 약 9.5 nm, 평균길이는 1.5 μm)를 준비하고, MWCNT 표면에 카르복시기를 도입하여 MWCNT-COOH를 합성하기 위하여 HNO_3 (65%, Extra Pure, 덕산약품 공업주식회사)와 H_2SO_4 (95%, Extra Pure, 덕산약품 공업주식회사)를 혼합하여 사용하였다. MWCNT-COOH 표면에 아미노기를 도입하여 MWCNT-NH₂를 합성하기 위하여 염화티오닐(99%, Sigma-Aldrich)과 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine, 60%, Sigma-Aldrich)을 사용하여 순차적으로 반응시켰다. 마이클부가반응을 위해서 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 위 시약들은 재정제 없이 사용하였다.

[49]

[50] 2. MWCNT 표면에 카르복시기 형성(MWCNT-COOH 합성)

- [51] MWCNT 표면의 손상을 적게 입히면서 많은 양의 카르복시기가 도입되는 최적 조건을 찾기 위하여, 질산과 황산과 같은 강산을 이용하여 하기의 3가지 방법으로 MWCNT를 산화시켜, 카르복시기 및 결함(defect)의 도입을 확인하였다.

- [52] 1000 ml 실험병(laboratory bottle)에 H_2SO_4 : HNO_3 을 1 : 3의 부피비로 혼합된 혼산 용액 500 ml을 넣은 후 1.0 g의 처리하지 않은 MWCNT를 첨가하였다. 상온에서 2시간동안 초음파 처리하여 MWCNT-COOH(1)를 합성하였다. 초음파 처리 후 글래스 마이크로화이버 필터(GF/C™, Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용하여 감압 여과법으로 여과 후, 탈이온수로 여액이 중성으로 될 때까지 반복 세척하였다. 세척 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다(방법 1).

- [53] 1000 ml 실험병에 H_2SO_4 : HNO_3 을 1 : 3의 부피비로 혼합된 혼산 용액 500 ml을 넣은 후 1.0 g의 처리하지 않은 MWCNT를 첨가하였다. 상온에서 10시간동안

초음파 처리하여 MWCNT-COOH(2)를 합성하였다. 초음파 처리 후 방법 1 과 동일한 조건으로 여과, 세척 및 건조 하였다(방법 2).

- [54] 1000 ml 원통형 반응기에 4구 뚜껑을 장착하여 콘덴서, 온도계를 꽂은 후 1.0 g의 처리하지 않은 MWCNT와 500 ml HNO₃을 넣은 후 100 °C에서 24시간동안 300 rpm의 속도로 기계식 교반기로 교반하면서 환류(reflux)시켜 MWCNT-COOH(3)를 합성하였다. 교반 후 방법 1 과 동일한 조건으로 여과, 세척 및 건조 하였다(방법 3).

[55]

[56] 3. MWCNT 표면에 아미노기 도입(MWCNT-NH₂ 합성)

- [57] 상기 방법 1로 제조된 MWCNT-COOH(1)을 사용하여 개질 반응을 수행하였다. MWCNT-COOH(1) 표면에 아미노기를 도입하기 위해 250 ml 3구 둥근 플라스크에 0.5 g의 MWCNT-COOH(1)과 50 ml 염화 티오닐(thionyl chloride)을 넣은 후 70 °C에서 24 시간 동안 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하여 MWCNT-COCl을 합성하였다. 이 후 글래스 마이크로화이버 필터, 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 MWCNT-COCl과 미반응 염화티오닐을 분리 후 70 °C의 진공오븐에서 30분간 건조하여 MWCNT-COCl에 남아있는 미반응 염화티오닐을 제거한 후 바로 다음 반응에 사용하였다. 건조된 MWCNT-COCl 표면에 아미노기를 도입하기 위하여, 250 ml 3구 둥근 플라스크에 MWCNT-COCl과 50 ml TETA를 120 °C 질소 분위기하에서 96시간 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하면서 반응시켜 MWCNT-NH₂를 합성하였다. 반응 종료 후 글래스 마이크로화이버 필터, 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 여과 후, 메탄올(methanol)로 수 회 세척하고 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

[58]

[59] 4. AHM을 이용한 마이클부가반응(MWCNT-AHM 합성)

- [60] MWCNT-NH₂를 AHM과 반응시켜 메타크릴레이트기를 도입하기 위해서 250 ml 3구 둥근 플라스크에 0.2 g의 MWCNT-NH₂와 100 ml의 메탄올을 넣은 후, 10분간 초음파 처리를 통해 충분히 분산 시킨 후, AHM을 투입하여 MWCNT 표면에 자유 라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트기를 도입하였다. AHM의 투입 양은 MWCNT-NH₂의 원소분석(elemental analysis; 이하'EA') 결과를 이용하여 0.2 g의 MWCNT-NH₂ 표면에 도입된 아미노기의 몰 수를 하기와 같이 계산하였다. 순수 TETA의 탄소 무게 함량은 질소 함량보다 1.28배 높으며, MWCNT-NH₂의 원소분석 결과의 질소함량으로부터 MWCNT-NH₂ 0.2 g 당 치환한 TETA의 몰수를 계산하였다. 그리고 계산된 TETA의 몰수와 AHM의 분자량인 214.22 g/mol을 곱하여 MWCNT-NH₂와 AHM의 반응 몰 비를 1 : 5 (AHM 0.2 g) 및 1 : 10(AHM 1.0 g)이 되도록 투입하여 반응시켰다.
- [61] 반응 종료 후 글래스 마이크로화이버 필터, 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 메타크릴레이트로 개질된

다중벽탄소나노튜브(이하'MWCNT-AHM'을 여과한 이후, 메탄올로 수 회 세척하고, 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

[62]

[63] <비교예 1> TETA와 AHM의 마이클부가반응

[64] 순수 TETA의 아미노기와 순수 AHM의 아크릴레이트기(acrylate)와의 몰 비 및 반응 시간에 따른 마이클부가반응 정도를 확인하기 위해, 250 ml 3구 둥근 플라스크에 TETA 1.0 g에 대하여 AHM을 1 : 2 와(2.93 g) 1 : 6 (8.79 g)의 몰비율(TETA 1분자 당 AHM의 아크릴레이트기와 반응 할 수 있는 N-H기 총 6개 존재)로 투입 후, 메탄올을 TETA와 AHM을 합한 무게의 10배 양을 넣은 후 30분에서 8시간 까지 상온에서 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하며 반응시켰다. 순수 TETA와 순수 AHM 사이의 반응 시간에 따른 마이클부가반응 정도를 측정하기 위하여, 정해진 시간마다 시료를 소량 채취하여 적외선분광분석(fourier transform infrared spectroscopy; 이하'FTIR')을 통해 아크릴레이트기(acrylate)와 메타크릴레이트기(methacrylate)의 C=C 피크 면적 변화를 확인하였다.

[65]

[66] <실험예 1> 개질된 다중벽탄소나노튜브의 물성

[67] 1. 분석방법

[68] MWCNT의 분산을 위해 초음파 중탕기(KODO, JAC-5020, 60 Hz, 820 W, normal mode, high power)를 사용하였다. MWCNT의 표면개질 유무를 확인하기 위해서 FTIR(Thermo Nicolet is50), 열중량분석(thermogravimetric analysis, 이하'TGA', TA instruments, Q500)와 EA(Thermo Fisher/Flash 2000)법을 사용하여 분석하였다. FTIR 분석은 2.5 mg의 MWCNT를 KBr과 1 : 400의 무게 비율로 섞은 후 30 mg을 펠렛(pellet) 형태로 제조하여 투과하여 4000 내지 400 cm⁻¹ 파수 범위에서 32회 주사(scan)하여 4 cm⁻¹의 해상도(resolution)로 측정하였다. 표면 개질에 따른 MWCNT의 열분해 거동을 연구하기 위하여 TGA를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min 속도로 상온에서 800 °C까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정하였다. EA로는 MWCNT에 도입 된 원소들의 함량 %를 분석하였다.

[69]

[70] 2. 산처리 효과

[71] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 있어서 산처리에 따른 열적 분해 거동을 나타낸 그래프이다.

[72] 도 3의 (a)에서 산으로 처리하지 않은 MWCNT는 800 °C까지 98.7 wt%가 남아있어 열적으로 매우 안정한 구조임을 확인하였다. 도 3의 (b)에서 MWCNT-COOH(1)은 140 °C에서 초기 분해, 440 °C에서 빠른 분해가 일어났다. 그리고 800 °C에서는 79.1 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다. 도 3의 (c)에서 MWCNT-COOH(2)는 150 °C에서 초기 분해, 550 °C에서 급격한 분해가

나타났으며 800 °C에서는 44.1 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다. 도 3의 (d)에서 MWCNT-COOH(3)은 150 °C에서 초기 분해, 550 °C에서 급격한 분해가 나타났으며 800 °C에서는 55.3 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다.

- [73] 상기 3가지 산화방법으로 처리한 MWCNT-COOH의 열적 분해 거동을 비교한 결과, MWCNT-COOH(2) 및 MWCNT-COOH(3)은 MWCNT-COOH(1) 시료와 비교하면 MWCNT 표면에 결함이 많이 도입되어 열로 인한 분해에 의해 질량감소가 크게 일어나는 것으로 확인되었다.
- [74] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 있어서 산처리에 의한 작용기의 적외선분광분석 그래프이다.
- [75] 도 4를 참조하면, 도 4의 (a)에서는 혼산으로 처리하기 전의 MWCN의 FTIR 스펙트럼이고, 3430 cm^{-1} 에서 MWCNT 혹은 KBr 펠렛에 대한 공기 중 물의 흡착에 의한 -OH기, 1640 cm^{-1} 에서 탄소나노튜브의 백본(backbone)에 의한 피크가 나타나는 것을 확인하였다.
- [76] 도 4의 (b), 도 4의 (c), 도 4의 (d)는 MWCNT를 3가지 방법으로 산처리한 FTIR 스펙트럼이다. 1720 cm^{-1} 에서 C=O기에 의한 피크들이 관찰되어 MWCNT 표면에 산화반응에 의해 카르복시기(-COOH)의 C=O기가 도입됨을 확인하였으며, 도 4(b)의 1720 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O기에 의한 피크가 도 4의 (c) 및 도 4의 (d)와 비교하여 상대적으로 강하게 나타났다.
- [77] 따라서 질산과 황산의 혼산을 사용하여 2시간의 초음파 처리가 MWCNT 표면에 결함 도입은 적으면서도 C=O기 도입은 많이 되는 가장 좋은 산화방법으로 확인되었다.
- [78] 한편 EA 분석을 통해 순수한 MWCNT와 MWCNT-COOH(1) 표면의 탄소, 산소 및 수소의 함량 %를 확인하였다. 순수 MWCNT의 탄소 함량은 87.60%, 수소는 0.25%, 산소는 0.81%로서 총 원소의 함량이 88.66%로서, 나머지 11.34%는 본 실시예에 사용된 MWCNT를 CCVD(catalytic chemical vapor deposition)법으로 합성하기 위하여 사용한 금속 촉매에 의한 불순물로 판단된다. MWCNT-COOH(1)의 원소분석 결과를 보면, 탄소 함량은 77.76%, 수소는 0.47%, 산소는 8.28%로 나타났다. 특히 MWCNT-COOH(1)의 산소함량은 순수 MWCNT의 0.81%에서 8.28%로 증가하였는데, 이는 혼산에 의한 산화반응에 의하여 MWCNT 표면에 카르복시기가 도입되어 산소의 함량이 크게 증가한 것을 알 수 있었다.
- [79] 따라서 TGA, FTIR 분석 결과를 바탕으로, 결함 도입은 적으면서 C=O기 도입은 우수한 MWCNT-COOH(1) 합성 조건을 산처리의 최적조건으로 카르복시기(-COOH)를 형성하였다(1단계).

[80]

[81] 3. MWCNT-NH₂ 치환

- [82] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법의 아미노기($-\text{NH}_2$)로 치환한 이후의 적외선분광분석을 나타낸 그래프이다.
- [83] 도 5의 (a)에서 MWCNT-COOH와 TETA의 반응 전후의 FTIR 스펙트럼에서 1720 cm^{-1} 에서 카르복시기의 $\text{C}=\text{O}$ 기에 의한 피크가 나타나지만, MWCNT-COOH와 TETA가 반응한 MWCNT- NH_2 의 스펙트럼인 도 5의 (b)에서 FTIR 스펙트럼에서는 1720 cm^{-1} 의 카르복실기의 $\text{C}=\text{O}$ 기에 의한 피크가 사라지고, 대신 1635 cm^{-1} 에서 2차 아미드 형태로 도입된 $\text{C}=\text{O}$ 피크가 나타남을 확인하였다. CNH의 아미드 II 진동피크가 1569 cm^{-1} 에서 강하게 나타나는 것을 확인하였다.
- [84] 또한 2942 , 2919 및 2847 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족 C-H 신축 피크들은 TETA에 의해 도입되는 $-\text{CH}_2-$ 에 의한 것으로 판단된다. MWCNT- NH_2 에 대한 EA 분석결과를 확인하여 보면, 질소 함량이 MWCNT-COOH의 0%에서 5.07%로 증가하여 MWCNT-COOH와 TETA가 반응하여 질소의 함량이 증가하였으며, 원소분석 결과로부터, 1.0 g의 MWCNT- NH_2 에 약 0.92 mM의 TETA가 치환되어 있음을 계산하였다. 상기 결과로부터, 마이클부가반응에 사용 할 AHM과의 반응 물 비를 계산하였다.
- [85]
- [86] 4. MWCNT- NH_2 의 아미노기에 대한 AHM의 반응 물비 결정
- [87] 순수 TETA와 AHM의 반응 시간에 따른 마이클부가반응 정도를 확인하기 위하여, 비교예 1에서 제조한 순수 TETA와 순수 AHM을 반응시켜 생성된 생성물 및 순수 AHM의 FTIR을 측정하였다.
- [88] 도 6은 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine) 및 3-아크릴록시-2-하이드로프로필 메타크릴레이트[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate]의 마이클부가반응 이후의 적외선분광분석을 나타낸 그래프이다.
- [89] 도 6의 (a)를 참조하면 순수 TETA 스펙트럼에서는 3353 및 3277 cm^{-1} 에서 N-H 신축 피크, 2929 , 2880 및 2807 cm^{-1} 에서 지방족 C-H 신축 피크, 그리고 1596 cm^{-1} 에서 1차 아미노기의 굽힘 진동에 의한 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 도 6의 (b)에서 순수 AHM 스펙트럼은 3480 cm^{-1} 에서 -OH 신축 피크, 3106 및 3038 cm^{-1} 에서 각각 메타크릴레이트기 및 아크릴레이트기의 $\text{C}=\text{CH}_2$ 신축 피크가 나타났다. 2982 , 2958 , 2929 및 2894 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족 C-H 신축 피크들은 AHM의 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2-$ 에 의한 것으로 판단된다. 또한, 1720 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ 기에 의한 피크, 1640 cm^{-1} 에서 메타크릴레이트기의 $\text{C}=\text{C}$ 피크와 1640 및 1620 cm^{-1} 에서 아크릴레이트기의 $\text{C}=\text{C}$ 피크가 나타났다.
- [90] TETA : AHM이 1 : 2 및 1 : 6로 반응하여 생성된 생성물의 FTIR 스펙트럼인 도 6의 (c)와 (d)에서는 TETA의 아미노기와 AHM의 아크릴레이트기 사이의 마이클부가반응으로 인하여 3038 cm^{-1} 의 아크릴레이트기의 $\text{C}=\text{CH}_2$ 피크와 1620 및 1640 cm^{-1} 에 나타나는 아크릴레이트기의 $\text{C}=\text{C}$ 피크는 사라지고, 3106 cm^{-1} 의

메타크릴레이트기의 $C=CH_2$ 와 1640 cm^{-1} 에서 나타나는 메타크릴레이트기의 $C=C$ 피크만 남는 것을 알 수 있었다. 또한 2838 cm^{-1} 에 나타나는 새로운 피크는 TETA에 존재하는 $-CH_2-$ 피크로 확인하였고, 1720 cm^{-1} 피크에 숄더(shoulder)로 1736 cm^{-1} 에 $C=O$ 기에 의한 피크가 추가로 나타났다.

- [91] 이는 아크릴레이트기에 속한 $C=O$ 피크가 마이클부가반응으로 인해 아크릴레이트기의 $C=C$ 기가 $C-C$ 로 변화하면서 아크릴레이트기의 $C=O$ 기와 $C=C$ 기 사이의 공액현상이 없어져서 아크릴레이트기의 $C=O$ 기는 1736 cm^{-1} 로 이동하여 나타나고, 메타크릴레이트기의 $C=O$ 기와 $C=C$ 기 사이의 공액현상은 남아 있어서 1720 cm^{-1} 에 $C=O$ 기 피크 세기가 감소하여 나타나는 것으로 판단된다.
- [92] 도 6의 (c) 및 (d)을 참조하여 스펙트럼의 1736 cm^{-1} 와 1720 cm^{-1} 에서 $C=O$ 피크 세기를 비교해보면, TETA : AHM = 1 : 2로 반응시킨 경우에 1736 cm^{-1} 의 피크 세기가 1 : 6으로 반응시킨 경우보다 상대적으로 강하게 나타나고, 1720 cm^{-1} 의 피크 세기는 1 : 6으로 반응시킨 경우보다 약하게 나타났다. 이는 TETA와 AHM의 반응 몰 비가 1 : 2의 경우에는, TETA 1분자에는 마이클 부가반응이 가능한 N-H기가 6개가 있어서, AHM의 아크릴레이트기의 대부분이 TETA의 N-H기와 마이클부가반응하여 아크릴레이트기의 $C=O$ 기와 $C=C$ 사이의 공액현상이 대부분 사라지지만, TETA : AHM = 1 : 6의 경우에는 AHM의 아크릴레이트기가 반응 생성물 중에 상당한 양이 남아 있어서, 1736 cm^{-1} 의 $C=O$ 피크의 세기가 1720 cm^{-1} 의 $C=O$ 피크의 세기에 비하여 상대적으로 약하게 나타나는 것으로 판단된다.
- [93] 따라서 TETA와 AHM의 몰 비가 1 : 2에서는 TETA의 N-H기와 반응할 수 있는 AHM의 양이 화학양론비에 모자라고, 1 : 6에서는 AHM의 양이 화학양론비와 일치하기 때문에 판단된다. 또한 순수 TETA에 존재하는 1차 아미노기의 굽힘 진동에 의한 1596 cm^{-1} 의 피크는 TETA : AHM = 1 : 2로 반응시킨 경우에는 1566 cm^{-1} 로 이동하여 나타나지만, 1 : 6으로 반응시킨 경우에는 나타나지 않았다. 이는 TETA에 대한 AHM의 몰 비가 1 : 2에서는 TETA에 존재하는 N-H 수와 AHM에 존재하는 아크릴레이트기의 $C=C$ 의 비가 6 : 2이기 때문에, 반응 후에도 TETA의 1차 아미노기가 남아 있어서, 1566 cm^{-1} 에 1차 아미노기에 의한 피크가 나타나는 것으로 판단된다.
- [94] TETA : AHM이 1 : 6의 몰 비에서는 TETA의 N-H와 AHM에 존재하는 아크릴레이트기의 $C=C$ 의 비가 1 : 1로서 TETA에 존재하는 2차 및 1차 아미노기가 거의 모두 반응하여 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였다.
- [95] 도 7은 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine) 및 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate]의 마이클부가반응 정도를 피크 면적비로 나타낸 그래프이다.
- [96] 도 7을 참조하면, TETA와 AHM을 1 : 2 및 1 : 6의 반응 몰 비 및 반응 시간에

따른 TETA와 AHM의 마이클부가반응 정도는 1720 내지 1736 cm^{-1} 의 C=O 피크 면적을 기준으로 반응 시간에 따른 3038 cm^{-1} 의 아크릴레이트기의 C=CH₂ 피크 면적비를 변화를 통하여 계산되었다. 도 7의 (a)는 TETA와 AHM이 1 : 2의 물 비로 반응 시간에 따른 1720 내지 1736 cm^{-1} 에 대한 3038 cm^{-1} 의 면적비를 나타내는 것인데, 반응 전 0.0005에서 반응 30분, 1시간 및 2시간에서 각각 0.0005, 0.0001, 0.00003 및 0로서 감소하여, 약 75.4%, 94.1% 및 100%가 반응함을 알 수 있었다. 도 7의 (b)는 TETA와 AHM이 1 : 6의 물 비로 시간에 따른 1720 내지 1736 cm^{-1} 에 대한 3038 cm^{-1} 의 면적비를 나타내는 것인데, 반응 전 0.0005에서 30분, 1시간 및 5시간 반응시키면, 면적비는 0.0002, 0.00013 및 0.000016으로 감소하여 AHM의 아크릴레이트기의 약 60.4%, 72.9%, 96.7%가 반응하는 것을 알 수 있었다. TETA : AHM = 1 : 2의 물 비로 반응시킨 경우에는 TETA에 존재하는 N-H의 수에 비하여 AHM의 아크릴레이트기의 수가 상대적으로 적어서 반응시간 2시간에서 마이클부가반응이 거의 완결되지만, 1 : 6의 물 비로 반응시킨 경우에는 TETA의 N-H기와 비교하여 AHM의 아크릴레이트기의 수가 충분하기 때문에 5시간 반응에서도 AHM의 아크릴레이트기의 96.7% 정도만 반응이 일어나는 것을 확인하였다.

- [97] 따라서 MWCNT-NH₂와 AHM을 마이클부가반응을 통하여 MWCNT-AHM을 합성 할 때에는, TETA가 치환되어 있는 MWCNT에 의한 입체 장애 및 치환된 TETA의 움직임 제한을 고려하여 MWCNT-NH₂에 치환된 TETA에 대한 AHM의 반응 물 비를 1 : 5와 1 : 10으로 하여 각각 30분에서 8시간까지 반응하였다.

[98]

[99] 5. 메타크릴레이트로 개질된 MWCNT(MWCNT-AHM 합성)

- [100] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브의 적외선분광분석 그래프이다.

- [101] 도면을 참조하면, MWCNT-NH₂와 AHM을 반응시켜 표면에 자유 라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트기로 치환되었는지 확인하기 위하여, MWCNT-NH₂에 치환된 아미노기인 TETA와 AHM을 각각 1 : 5와 1 : 10의 물 비로 반응시킨 생성물들의 FTIR을 사용하여 측정하였다.

- [102] 도 8의 (a)에서 MWCNT-NH₂의 FTIR 스펙트럼을 보면, 앞의 MWCNT-NH₂ 스펙트럼에서 설명한 바와 같이 2919 및 2847 cm^{-1} 에서 -CH₂- 피크와 1635 cm^{-1} 에서 2차 아미드기의 C=O 피크가 나타남을 확인하였다. 도 8의 (b)와 (c)는 각각 MWCNT-NH₂와 AHM을 1 : 5와 1 : 10의 물 비로 8시간동안 마이클부가반응하여 합성된 MWCNT-AHM의 FTIR 스펙트럼이다. AHM이 MWCNT-NH₂와 마이클부가반응하면, AHM에 존재하는 C=O기에 의해 1720 cm^{-1} 에서 피크가 나타나는 것을 확인하였는데 1 : 5 보다 1 : 10의 물 비에서 C=O 피크가 상대적으로 조금 더 강하게 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 AHM이 MWCNT-NH₂와 마이클부가반응으로 결합하면서 MWCNT-NH₂에 존재하는 2차 아미드 결합은 3차 아미드 결합으로 변화하지만 C=O 피크는 여전히 1635 cm^{-1} 에

나타나는 것을 확인하였다. 또한 도 8의 (c)의 1406 cm^{-1} 에서 $-\text{CH}_2$ 의 굽힘 피크가 더욱 강하게 나타나는데, 이는 순수 AHM에 존재하는 1410 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_2$ 굽힘 피크가 중첩되어 나타나기 때문이며, AHM과 MWCNT-NH₂가 1:10의 몰 비로 8시간 반응하였을 때 가장 많은 양의 AHM이 MWCNT-NH₂에 도입되는 것을 알 수 있었다.

- [103] MWCNT-NH₂에 치환된 TETA에 대하여 AHM을 1 : 5 및 1 : 10의 몰 비로 8시간 반응시킨 MWCNT-AHM의 EA 결과를 보면 1 : 5의 경우 질소 함량은 4.33%, 탄소는 77.98%, 수소는 1.69%, 산소는 5.72%이고, 1 : 10의 경우 질소 함량은 4.05%, 탄소는 73.44%, 수소는 1.79%, 산소는 6.26%의 결과를 알 수 있었다. 여기서 MWCNT-NH₂와 AHM 반응 전후의 질소 함량은 변화가 없기 때문에 MWCNT-NH₂와 MWCNT-NH₂와 AHM을 1 : 5 및 1 : 10의 몰 비로 반응시켜 합성한 MWCNT-AHM의 질소 함량을 기준으로 탄소/질소 및 산소/질소의 함량비를 계산하였는데 탄소/질소 비는 각각 15.87, 18.01 및 18.13 으로 증가하였고, 산소/질소 비 또한 각각 0.83, 1.32, 및 1.55로서 증가하였다. 이러한 EA 결과로부터, MWCNT-NH₂와 AHM을 1:5의 몰 비로 반응시킨 경우에는 MWCNT-NH₂와 비교하여, 탄소/질소 및 산소/질소 함량비의 변화가 크게 나타나지만, MWCNT-NH₂ : AHM = 1 : 10의 몰 비로 반응시킨 경우에는 MWCNT-NH₂ : AHM = 1 : 5 결과와 비교하여 탄소/질소 및 산소/질소 함량비의 증가폭이 적었다. 이는 MWCNT-NH₂에 치환된 TETA에는 마이클부가반응성이 높은 2차 아미노기의 N-H 3개와 반응성이 낮은 1차 아미노기의 N-H 2개가 존재하기 때문에, MWCNT-NH₂ : AHM = 1 : 5에서도 MWCNT-NH₂의 N-H기와 마이클부가반응 할 AHM이 충분한 몰 비로 존재하기 때문으로 판단되지만, MWCNT-NH₂ : AHM = 1 : 10에서도 탄소/질소 및 산소/질소 함량비가 증가하였기 때문에 MWCNT-NH₂ : AHM = 1 : 10이 MWCNT 표면에 자유라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트기를 도입하는 최적 조건임을 확인하였다.

[104]

- [105] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법에 의하면, 아미노기가 도입 된 MWCNT 표면을 마이클부가반응으로 자유 라디칼 중합이 가능한 메타크릴레이트기를 다량으로 도입하기 위한 최적 개질 조건을 확인하였다.

- [106] MWCNT-COOH 합성법에서는 황산과 질산의 혼산을 사용하여 2시간 초음파로 처리한 산화 방법이, MWCNT에 대한 결합 도입량은 낮으면서 카르복실기의 함량은 높아서 본 실험에서 MWCNT의 최적 산화법이었고, MWCNT-COOH와 TETA를 반응시키면, 1720 cm^{-1} 에서 나타나는 MWCNT-COOH의 C=O기에 의한 피크가 아미드의 C=O기로 변화하여 1635 cm^{-1} 로 피크가 이동하여 나타나서 MWCNT-NH₂가 생성됨을 확인하였다.

- [107] 또한 EA 결과에서도 N의 함량이 MWCNT-COOH의 0%에서 MWCNT-NH₂에서는 5.07%로 증가하여, TETA가 MWCNT-COOH와 반응하여

치환되었음을 확인하였다. 순수 TETA와 순수 AHM을 마이클부가반응시키면, 반응시간이 30분에서 8시간까지 증가할수록 AHM에 존재하는 아크릴레이트기의 C=C 피크와 TETA에 존재하는 아미노기의 피크 세기가 줄어들어서, 반응시간 8시간까지 반응도가 증가하는 것을 FTIR 결과 분석으로 확인하였다.

- [108] 또한 순수 TETA : 순수 AHM의 몰 비가 1 : 2에서는 1566 cm^{-1} 에서 TETA의 1차 아미노 피크가 남아 있지만, 몰 비 1 : 6 에서는 1차 아미노 피크가 사라져서, 1 : 6의 몰 비에서 TETA의 아미노기가 AHM의 아크릴레이트기의 C=C와 정량적으로 대부분 반응함을 알 수 있었다.
- [109] MWCNT-NH₂에 치환된 TETA의 몰 수에 대하여 AHM의 반응 몰 비를 1 : 5 및 1 : 10으로 변화시키면서 8시간 반응시키면, 1720 cm^{-1} 에 나타나는 카르복실기에 의한 C=O 피크의 세기가 1 : 5 일 때보다 1 : 10일 때 상대적으로 더 강하게 나타나서, 더 많은 양의 AHM이 MWCNT-NH₂ 표면에 도입되었음을 확인하였다. 또한 몰 비 변화에 따른 EA 결과를 보면 MWCNT-NH₂ : AHM = 1 : 5 및 1 : 10의 몰 비로 반응한 MWCNT-AHM의 탄소/질소비는 18.01에서 18.13으로 산소/질소 함량비는 각각 1.32에서 1.55로 변화하여 반응 몰 비가 1 : 5에서에서 1 : 10으로 변화하면 MWCNT-NH₂에 대한 AHM의 마이클부가반응이 더 증가함을 알 수 있었다.
- [110] 따라서 MWCNT-NH₂에 치환되어 있는 TETA에 대하여 AHM의 반응 몰 비를 1:10로 하고 8시간 반응시켰을 때 메타크릴레이트기가 가장 많이 도입되는 조건임을 확인하였다.
- [111]
- [112] 본 발명은 한정된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

청구범위

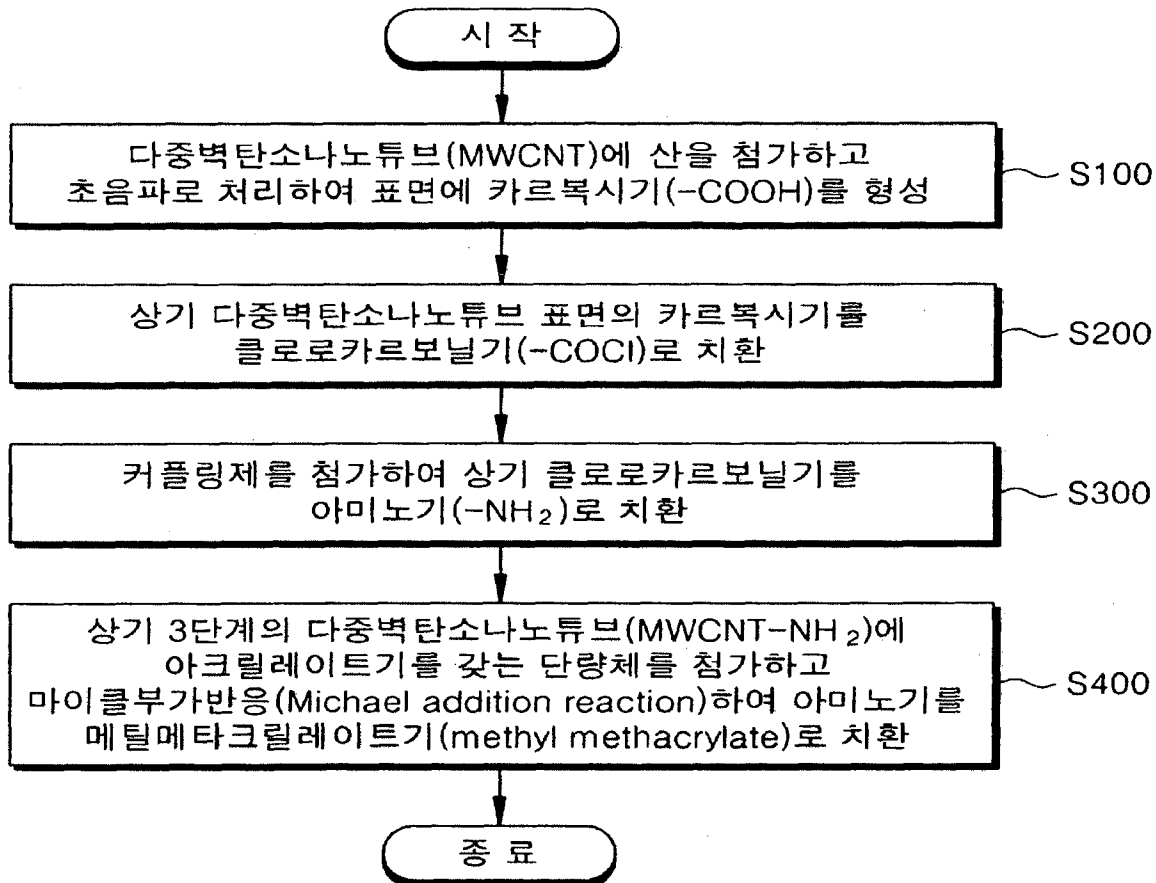
- [청구항 1] 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)에 산을 첨가하고 초음파로 처리하여 표면에 카르복시기(-COOH)를 형성하는 단계(제1단계); 상기 제1단계의 다중벽탄소나노튜브에 염화티오닐을 첨가하여 카르복시기를 클로로카르보닐기(-COCl)로 치환하는 단계(제2단계); 상기 제2단계의 다중벽탄소나노튜브에 커플링제를 첨가하여 클로로카르보닐기를 아미노기(-NH₂)로 치환하는 단계(제3단계); 및 상기 제3단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂)에 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 첨가하고 마이클부가반응(Michael addition reaction)하여 아미노기를 메타크릴레이트기(methacrylate)로 치환하는 단계(제4단계)를 포함하는 메타크릴레이트(methacrylate)로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 제1단계의 산은, 황산(H₂SO₄) 1 부피에 대해 질산(HNO₃) 3 내지 4의 부피비로 혼합한 혼산인 것을 특징으로 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 제1단계에서 초음파 처리는 25 내지 50 °C에서 2 내지 3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 커플링제는 트리에틸렌테트라민(triethylenetetramine), 디에틸렌트리아민(diethylenetriamine), 테트라에틸렌펜타민(tetraethylenepentamine) 및 펜타에틸렌헥사민(pentaethylenhexamine)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 아크릴레이트기를 갖는 단량체는 3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트[3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate]인 것을 특징으로 하는 메타크릴레이트로 개질된 다중벽탄소나노튜브 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 제3단계의 다중벽탄소나노튜브(MWCNT-NH₂) 아미노기 1 몰에 대해 아크릴레이트기를 갖는 단량체를 5 내지 10의 몰 비율로 첨가하는

것을 특징으로 하는 메타크릴레이트로 개질된
다중벽탄소나노튜브 제조방법.

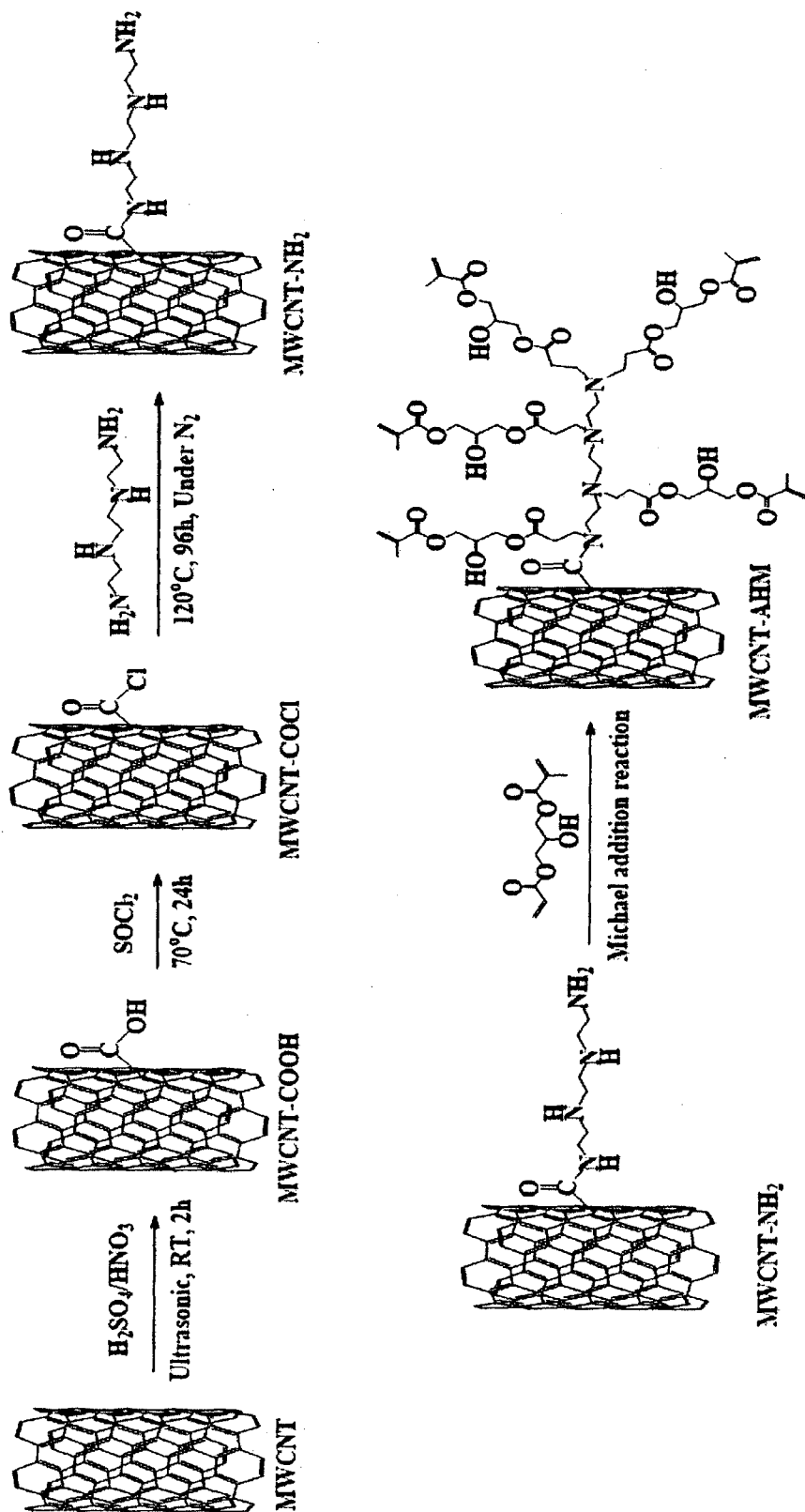
[청구항 7]

청구항 1에 있어서, 상기 제4단계는 0.5 내지 8 시간 동안 100 내지
300 rpm으로 교반하는 것을 특징으로 메타크릴레이트로 개질된
다중벽탄소나노튜브 제조방법.

[Fig. 1]

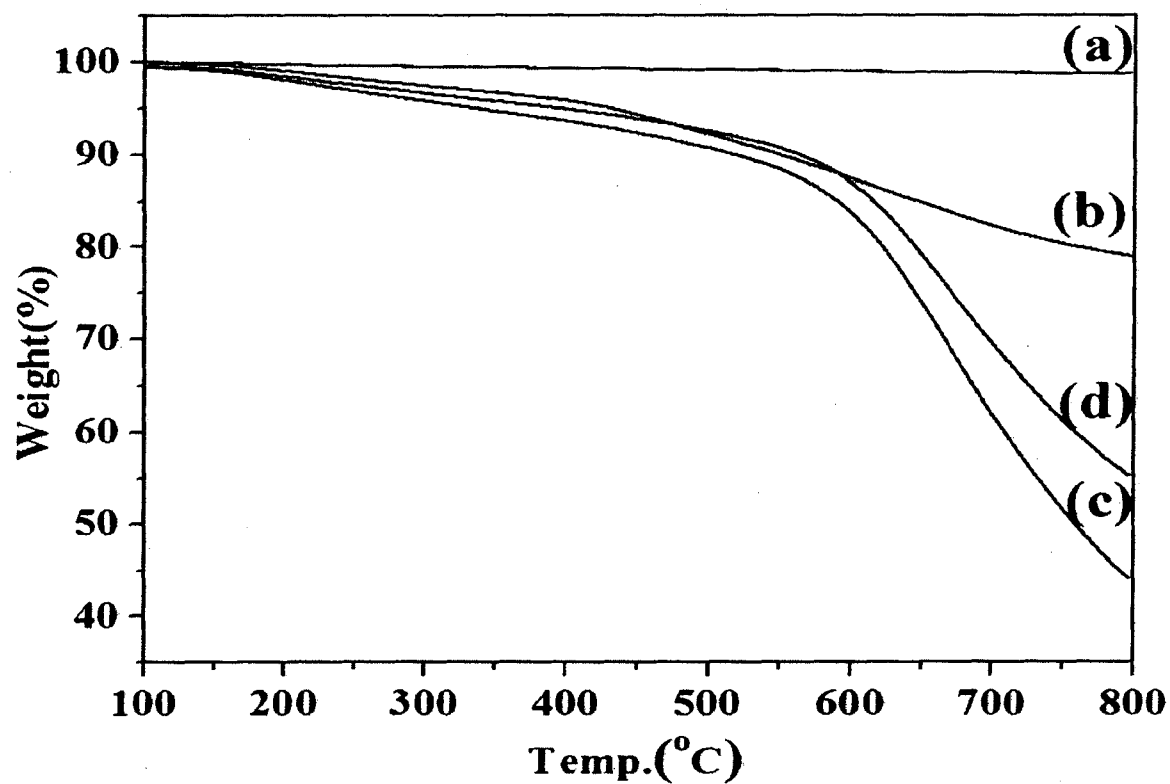


[Fig. 2]

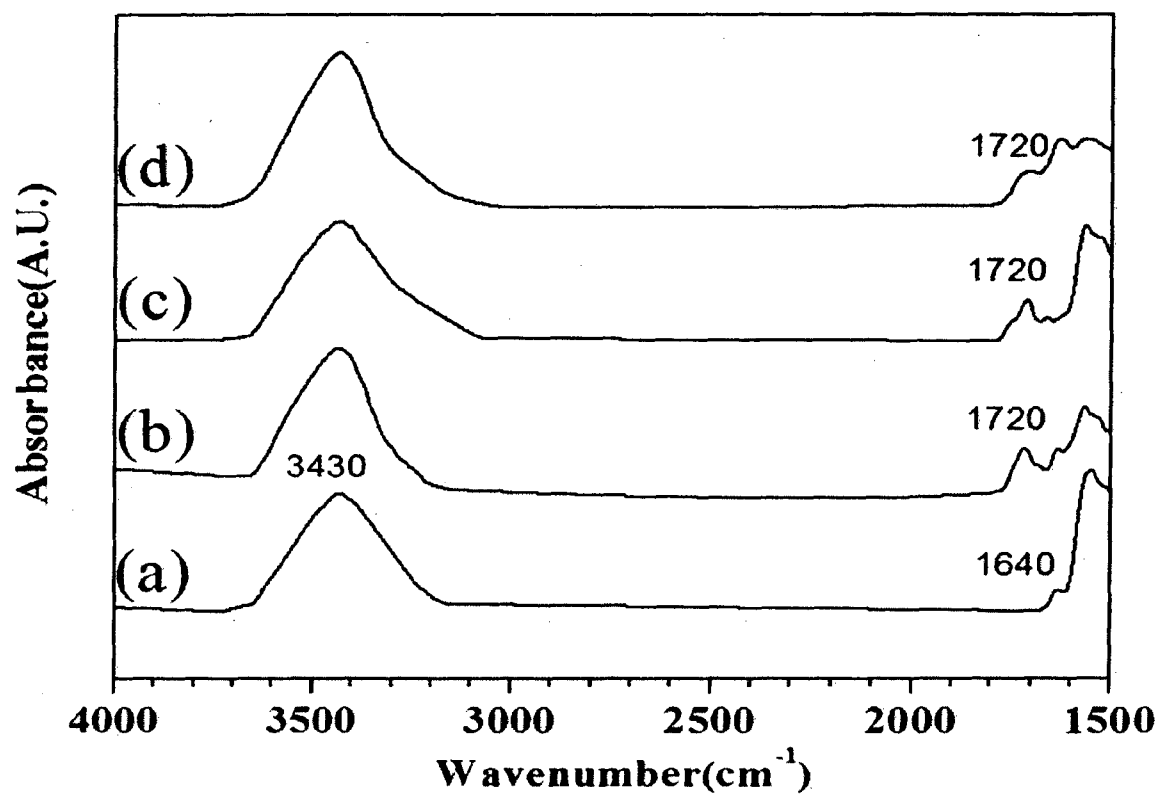


1/2/2

[Fig. 3]

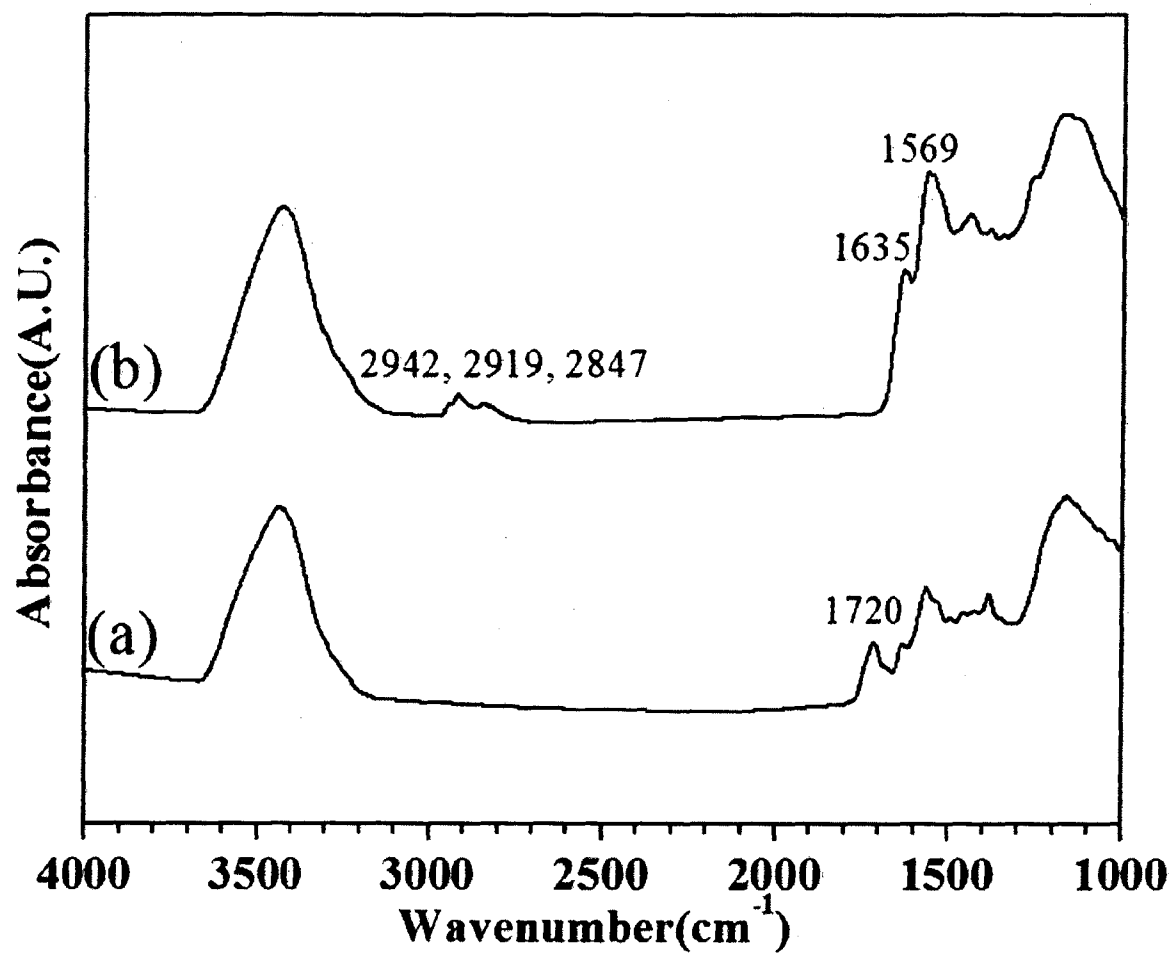


[Fig. 4]



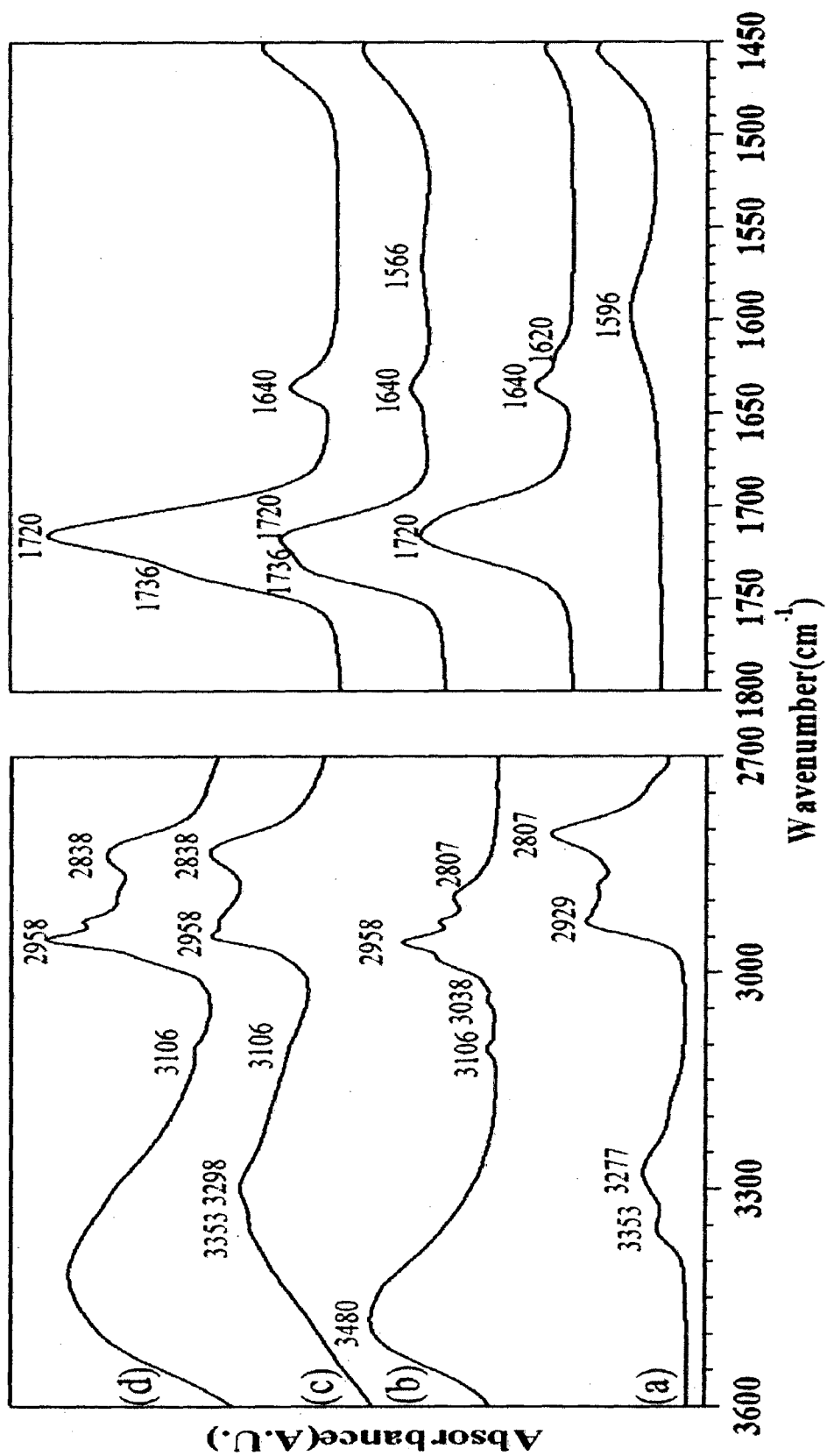
2/2

[Fig. 5]



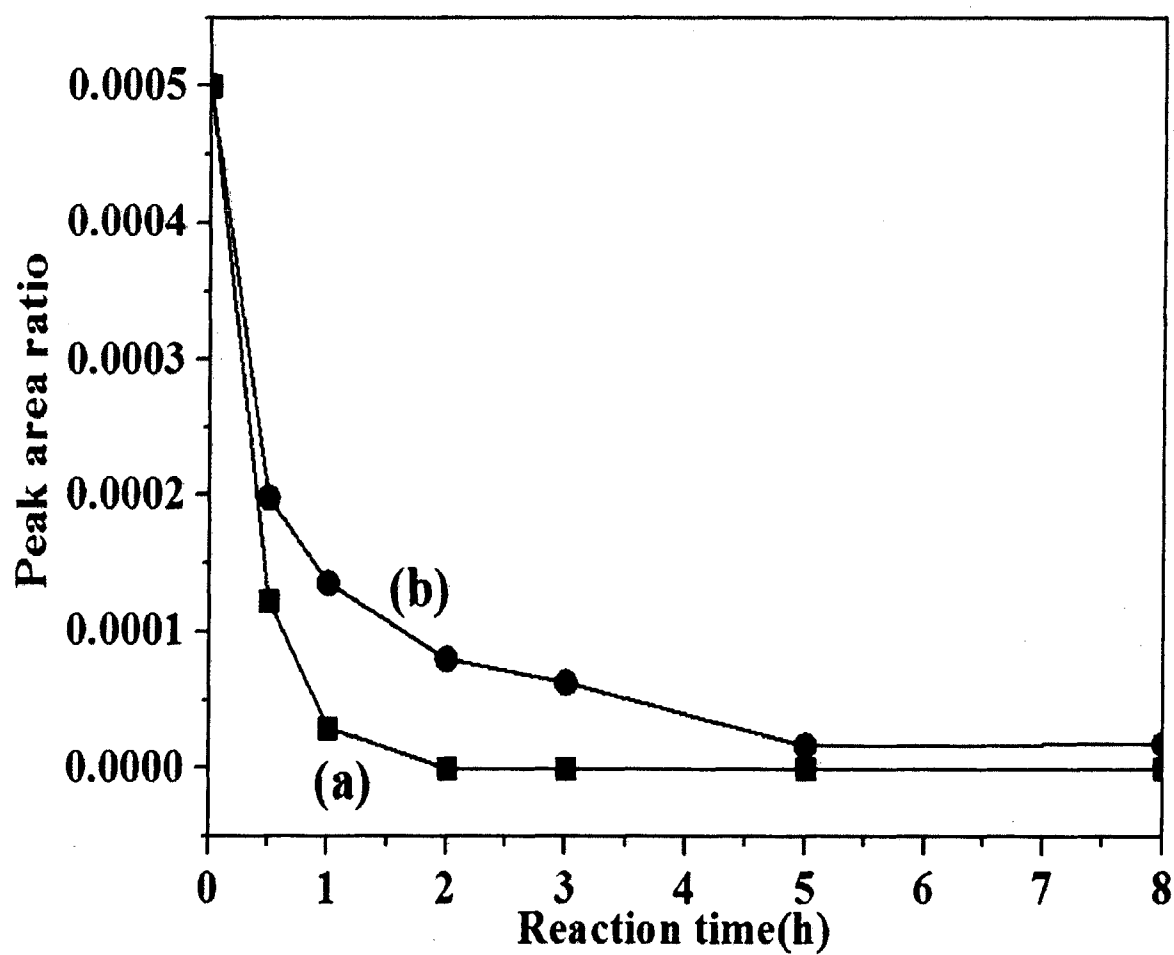
2/2/1.

[Fig. 6]



2/2/2

[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009025

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 31/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 31/02; B82B 1/00; B82B 3/00; C08G 73/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: multi walled carbon nano tube, methacrylate, carboxyl, chloro-carbonyl group, amino group, acrylate group

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TRIPATHI, Sandeep Nath et al., "Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Properties of Poly(Methyl Methacrylate) in PMMA/CNT Nanocomposites," Macromolecular Symposium, 17 July 2014, vol. 341, pages 75-89 See page 77; and scheme 1.	1-7
A	ZHANG, K. et al., "Amino Functionalization and Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotube/poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposite," Diamond & Related Materials, 2009, vol. 18, pages 316-318 See pages 316-317; and figure 1.	1-7
A	LEE, Sangmi et al., "Spectroscopic Analysis on Michael Addition Reaction of Secondary Amino Groups on Silica Surface with 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl Methacrylate," Polymer, 2014, 38(2), pages 257-264 See abstract; page 259.	1-7
A	KR 10-2011-0120162 A (DONGWOO FINE-CHEM. CO., LTD.) 03 November 2011 See claims 5 and 7.	1-7
A	KR 10-2014-0126178 A (INJE UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 30 October 2014 See claims 1 and 4.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 NOVEMBER 2015 (26.11.2015)

Date of mailing of the international search report

26 NOVEMBER 2015 (26.11.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009025

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VURUR, O. F. et al., "Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for UV coating," Proceedings of the International Conference. Nanomaterials: Applications and Properties, 2013, vol. 2, no. 2, page 02FNC04 (inner pages 1-3) See abstract; and figure 1.	1-7
A	CHAMBERS, Stuart D. et al., "Porous Polymer Monoliths Functionalized through Copolymerization of a C60 Fullerene-Containing Methacrylate Monomer for Highly Efficient Separations of Small Molecules," Analytical Chemistry, 2011, vol. 83, pages 9478-9484 See abstract; and figure 1.	1-7
X	KIM, Sung Hoon et al., "Study of Optimum Conditions for Introducing Free Radical Polymerizable Methacrylate Groups on the MWCNT Surface by Michael Addition Reaction," Proceeding of Korean Institute of Chemical Engineers 2014 Spring Conference, 24 April 2014, page 108 See page 108. * The document is related to the exceptions to lack of novelty by the applicant, thus the document is not served in the written opinion of the International Search Authority.	1-7
PX	KIM, Sung Hoon et al., "Optimum Conditions for Introducing Free Radical Polymerizable Methacrylate Groups on the MWCNT Surface by Michael Addition Reaction," Korean Chemical Engineering Research, February 2015, vol. 53, no. 1, pages 83-90 See abstract; and figure 1; and page 85.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/009025

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0120162 A	03/11/2011	NONE	
KR 10-2014-0126178 A	30/10/2014	KR 10-1469185 B1	09/12/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**C01B 31/02(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C01B 31/02; B82B 1/00; B82B 3/00; C08G 73/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다중벽탄소나노튜브, 메타크릴레이트, 카복시기, 클로로카르보닐기, 아미노기, 아크릴레이트기

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	TRIPATHI, SANDEEP NATH 등, "Effect of multiwalled carbon nanotubes on the properties of poly(methyl methacrylate) in PMMA/CNT nanocomposites," Macromolecular Symposium, 2014.07.17, 341권, 페이지 75-89 페이지 77; 및 scheme 1 참조.	1-7
A	ZHANG, K. 등, "Amino functionalization and characteristics of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite," Diamond & Related Materials, 2009, 18권, 페이지 316-318 페이지 316-317; 및 도면 1 참조.	1-7
A	이상미 등, "2차 아미노기가 결합된 실리카 나노 입자 표면에 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropyl methacrylate의 마이클 부가 반응에 대한 분광학적 분석," 폴리머, 2014, 38(2), 페이지 257-264 초록; 페이지 259 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0120162 A (동우 화인켐 주식회사) 2011.11.03 청구항 5 및 7 참조.	1-7
A	KR 10-2014-0126178 A (인제대학교 산학협력단) 2014.10.30 청구항 1 및 4 참조.	1-7

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 11월 26일 (26.11.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 11월 26일 (26.11.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	VURUR, O. F. 등, "Functionalized multiwalled carbon nanotubes for UV coating," Proceedings of the International Conference. Nanomaterials: Applications and Properties, 2013, 2권, 2호, 페이지 02FNC04 (내부페이지 1-3) 요약; 및 도 1 참조.	1-7
A	CHAMBERS, STUART D. 등, "Porous Polymer Monoliths Functionalized through Copolymerization of a C60 Fullerene-Containing Methacrylate Monomer for Highly Efficient Separations of Small Molecules," Analytical Chemistry, 2011, 83권, 페이지 9478-9484 요약; 및 도 1 참조.	1-7
X	김성훈 등, "MWCNT 표면에 Michael 부가 반응으로 자유 라디칼 중합 가능한 Methacrylate기 도입에 대한 최적 개질 조건 연구," 한국화학공학회 2014년도 봄 학술대회 초록집, 2014.04.24, 페이지 108 페이지 108 참조. * 출원인에 의해 신규성 상실 예외 주장된 문헌이어서 국제조사기관의 견해서에서는 사용하지 않았습니다.	1-7
PX	김성훈 등, "MWCNT 표면에 Michael 부가 반응으로 자유 라디칼 중합 가능한 Methacrylate기 도입에 대한 최적 개질 조건," Korean Chemical Engineering Research, 2015.02, 53권, 1호, 페이지 83-90 요약; 도 1; 및 85 페이지 참조.	1-7

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2011-0120162 A

2011/11/03

없음

KR 10-2014-0126178 A

2014/10/30

KR 10-1469185 B1

2014/12/09